

PCT/JP 00/07412

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

24.10.00

JP00/7412

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

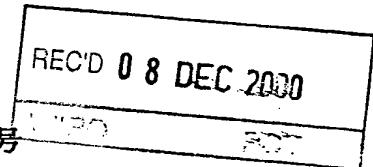
出願年月日
Date of Application:

1999年10月25日

09/857191

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第301828号



出願人
Applicant(s):

出光石油化学株式会社

EJV

3

PRIORITY
DOCUMENT

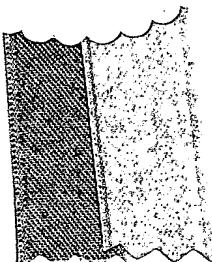
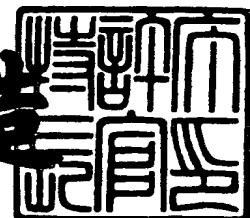
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3096957

【書類名】 特許願
 【整理番号】 N99-0198
 【提出日】 平成11年10月25日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C07C 2/32
 【発明の名称】 オレフィン共重合体及びフィルム、シート
 【請求項の数】 7
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 横田 清彦
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 谷 徳行
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 石原 伸英
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 松本 淳一
 【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
 【代表者】 山本 侑
 【代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 041472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201726

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン共重合体及びフィルム、シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び[C] 炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であつて、

(1) [A] 成分が0.1～30mol%、[B] 成分が0.1～49.9mol%、かつ[A] 成分と[B] 成分の和が0.2～50mol%であり、

(2) ガラス転移温度Tgが60℃未満である
オレフィン共重合体。

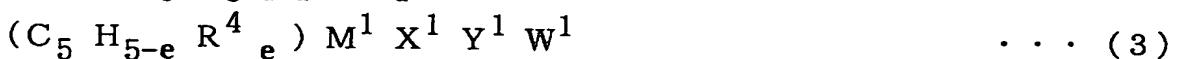
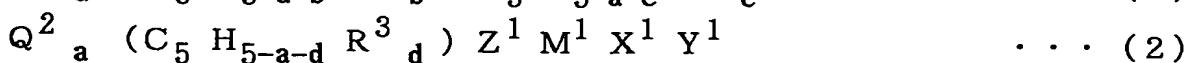
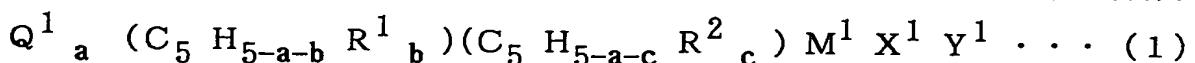
【請求項2】 [A] 成分が0.1～10mol%、[B] 成分が0.1～45mol%、かつ[A] 成分と[B] 成分の和が0.2～50mol%である請求項1記載のオレフィン共重合体。

【請求項3】 135℃、デカリン中にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～20dl/gである請求項1または2記載のオレフィン共重合体。

【請求項4】 引張弾性率が600MPa以下である請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

【請求項5】 内部ヘイズが20%以下である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

【請求項6】 共重合体が、(D) 下記一般式(1)～(4)で表わされる周期律表4～6族の遷移金属化合物及び周期律表8～10族の遷移金属化合物から選ばれる少なくとも一種と、(E) 含酸素有機金属化合物(e-1)、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物(e-2)並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物(e-3)からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種とからなるオレフィン重合触媒の存在下、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンを重合して得られるものである請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン共重合体。





〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-b} R^1 b$) 及び ($C_5 H_{5-a-c} R^2 c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-d} R^3 d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。a は 0、1 又は 2 である。b、c 及び d は、a = 0 のときはそれぞれ 0 ~ 5 の整数、a = 1 のときはそれぞれ 0 ~ 4 の整数、a = 2 のときはそれぞれ 0 ~ 3 の整数を示す。e は 0 ~ 5 の整数を示す。 M^1 は周期律表 4 ~ 6 族および周期律表 8 ~ 10 族の遷移金属を、 M^2 は周期律表 8 ~ 10 族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。また、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、 X^1 、 Y^1 および W^1 は、それぞれ互いに結合してもよい。〕

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のオレフィン共重合体を成形して得られるフィルムおよびシート。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン共重合体及びフィルム、シートに関し、詳しくは環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数 2 ~ 20 の脂肪族 α -オレフィンからなる三元共重合体であって、該組成が特定の範囲にありかつガラス転移温度 (T_g) が 60 ℃未満であるオレフィン共重合体及び該共重合体からなるフィルム、シートに関する。

【従来の技術】

軟質のポリ塩化ビニルは、廃棄物等の環境上の問題から塩素を含まないオレフィン系樹脂への代替が望まれている。オレフィン系樹脂としては、例えばプロピレンと α -オレフィンの共重合体が提案されている。

一方、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び α -オレフィンからなる三元

共重合体からなるオレフィン重合体に関しては従来殆ど知られていない。わずかに特開平10-287713号公報に該三元共重合体が開示されているものの、光学材料を目的とするものであり、日常の使用条件においては硬質の樹脂で、とても軟質ポリ塩化ビニルの代替とはなり得ないものである。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、軟質のポリ塩化ビニルを代替することが可能な適度な弾性率を有し、弹性回復性及び透明性にも優れる新規な軟質樹脂に好適に用いられるオレフィン共重合体及び該共重合体からなるフィルム、シートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため銳意研究を重ねた結果、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンからなる三元共重合体であって、該組成が特定の範囲にありかつガラス転移温度(T_g)が60℃未満である新規なオレフィン共重合体及び該共重合体からなるフィルム、シートにより、上記課題を達成できることを見出し、これに基づき本発明を完成了ものである。すなわち、本発明は以下のオレフィン共重合体、該共重合体からなるフィルム及びシートを提供するものである。

1. [A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び[C] 炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であって、

(1) [A] 成分が0.1～30mol%、[B] 成分が0.1～49.9mol%、かつ[A]成分と[B]成分の和が0.2～50mol%であり、

(2) ガラス転移温度 T_g が60℃未満である

オレフィン共重合体。

2. [A] 成分が0.1～10mol%、[B] 成分が0.1～45mol%、かつ[A]成分と[B]成分の和が0.2～50mol%である上記1記載のオレフィン共重合体。

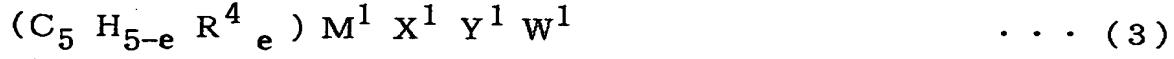
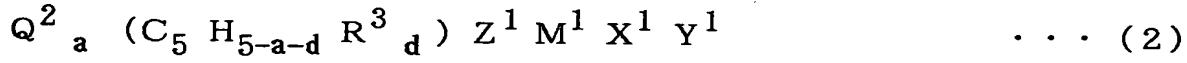
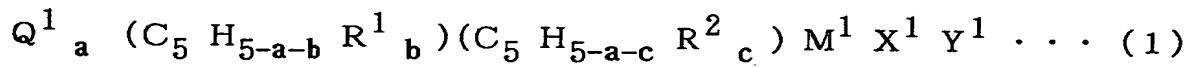
3. 135℃、デカリン中にて測定した極限粘度[η]が0.01～2.0dL/gである上記1または2記載のオレフィン共重合体。

4. 引張弾性率が600MPa以下である以上1～3のいずれかに記載のオレ

フイン共重合体。

5. 内部ヘイズが20%以下である上記1～4のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

6. 共重合体が、(D) 下記一般式(1)～(4)で表わされる周期律表4～6族の遷移金属化合物及び周期律表8～10族の遷移金属化合物から選ばれる少なくとも一種と、(E) 含酸素有機金属化合物(e-1)、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物(e-2)並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物(e-3)からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種とからなるオレフィン重合触媒の存在下、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンを重合して得られるものである上記1～5のいずれかに記載のオレフィン共重合体。



[式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子($C_5 H_{5-a-b} R^1_b$)及び($C_5 H_{5-a-c} R^2_c$)を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子($C_5 H_{5-a-d} R^3_d$)と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は0、1又は2である。 b 、 c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。 e は0～5の整数を示す。 M^1 は周期律表4～6族および周期律表8～10族の遷移金属を、 M^2 は周期律表8～10族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。また、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、 X^1 、 Y^1 および W^1 は、それぞれ互いに結合してもよい。]

7. 上記1～6のいずれかに記載のオレフィン共重合体を成形して得られるフィルムおよびシート。

【発明の実施の形態】

本発明は、上記のようなオレフィン共重合体、該共重合体からなるフィルム及びシートである。以下、本発明について詳しく述べる。

1. オレフィン共重合体

本発明のオレフィン共重合体は、[A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び[C] 炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であって、

(1) [A] 成分が0.1～30mol%、[B] 成分が0.1～49.9mol%、かつ[A]成分と[B]成分の和が0.2～50mol%であり、

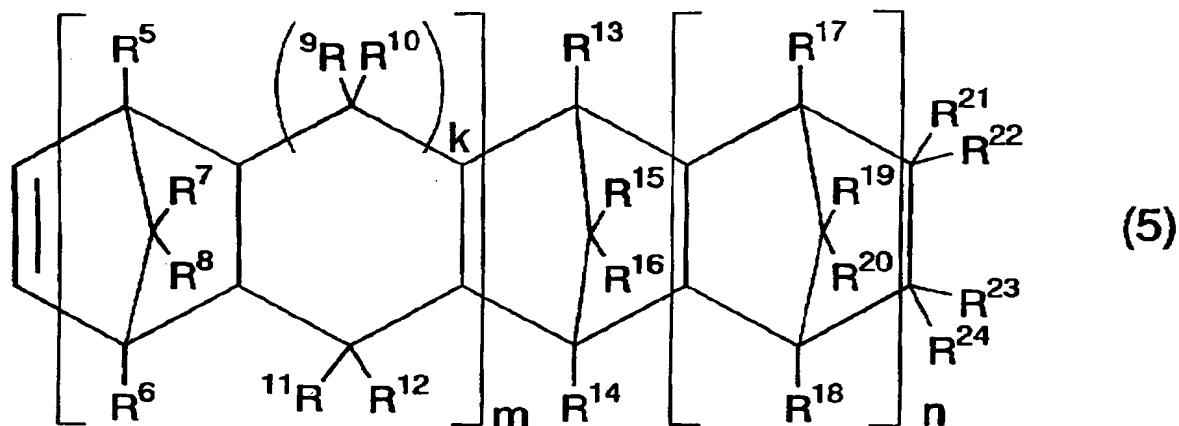
(2) ガラス転移温度Tgが60℃未満
の共重合体である。

本発明のオレフィン共重合体は、前記の[A]成分、[B]成分及び[C]成分がランダムに結合して三元共重合体を形成している。三元共重合体の組成は通常前記(1)記載の範囲にあるが、好ましくは、[A]成分が0.1～10mol%、[B]成分が0.1～45mol%、かつ[A]成分と[B]成分の和が0.2～50mol%である。

さらに、本発明のオレフィン共重合体は、ガラス転移温度(Tg)が60℃未満であり、好ましくは30℃未満である。前記の要件を満たさないと適度な弾性率を有し、弾性回復性及び透明性に優れる軟質樹脂が得られない。

本発明における[A]環状オレフィンとしては特に制限はないが、下記一般式(5)で表される環状オレフィンが挙げられる。

【化1】



(式中、kは0または1であり、mは0または1であり、nは0または自然数である。R⁵～R²⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基又はアミノ基である)

ここでハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素原子である。炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

アミノ基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基などが挙げられる。

R²¹～R²⁴は、互いに結合して単環または多環を形成していくても良く、かつ該单環または多環が二重結合を有していても良く、またR²¹とR²²とで、またはR²³とR²⁴とでアルキリデン基を形成していくても良い。

上記一般式(5)で表される環状オレフィンの具体的な例を示せば、

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (ノルボルネン)、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、1-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、7-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどのビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセンなどのトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ステアリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.

$1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 9, 11, 12\text{-トリメチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 9\text{-エチル}-11, 12\text{-ジメチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 9\text{-イソブチル}-11, 12\text{-ジメチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 5, 8, 9, 10\text{-テトラメチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-エチリデンテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-エチリデン}-9\text{-メチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-エチリデン}-9\text{-エチルテトラ}$
 $\text{シクロ}[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-エチリデン}-9\text{-イソプロピルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-エチリデン}-9\text{-ブチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-n-プロピリデンテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-n-プロピリデン}-9\text{-メチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-n-プロピリデン}-9\text{-エチルテトラ}$
 $\text{シクロ}[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-n-プロピリデン}-9\text{-イソプロピルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-n-プロピリデン}-9\text{-エチルテトラ}$
 $\text{シクロ}[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-n-プロピリデン}-9\text{-イソプロピルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-n-プロピリデン}-9\text{-ブチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデンテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-メチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-エチルテトラ}$
 $\text{シクロ}[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-イソプロピルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-ブチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-エチルテトラ}$
 $\text{シクロ}[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-イソプロピルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-メチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-エチルテトラ}$
 $\text{シクロ}[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-イソプロピルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-イソプロピリデン}-9\text{-ブチルテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-クロロテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-プロモテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8\text{-フルオロテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン}, 8, 9\text{-ジクロロテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセンなどのテトラシクロ}$
 $[4. 4. 0. 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}] - 3\text{-ドデセン誘導体、ペンタシクロ}$
 $[6. 5. 1. 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,13}]$

-4-ペントデセン、1, 3-ジメチルペントシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペントデセン、1, 6-ジメチルペントシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペントデセン、14, 15-ジメチルペントシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペントデセンなどのペントシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペントデセン誘導体、ペントシクロ[7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペントデセン、メチル置換ペントシクロ[7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペントデセンなどのペントシクロ[7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペントデセン誘導体、ペントシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4, 10-ペントデカジエンなどのペントシクロペントデカジエン化合物、ペントシクロ[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン、11-メチルペントシクロ[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン、11-エチルペントシクロ[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン、10, 11-ジメチルペントシクロ[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセンなどのペントシクロ[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、ペントシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、1, 3-ジメチルペントシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、1, 6-ジメチルペントシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセンなどのペントシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、1, 6, 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセンなどのヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

セン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,15}] - 5-エイコセンなどのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4-エイコセン、ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4-エイコセンなどのヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセン、15-メチルヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセンなどのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン、15-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン、15-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセンなどのオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン誘導体、ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0¹². ,21. 0^{14,19}] - 5-ペンタコセン、トリメチル置換ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5-ペンタコセンなどのノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 6-ヘキサコセンなどのノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 6-ヘキサコセン誘導体、5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト

-2-エン、5-(エチルフェニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ビフェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(β -ナフチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(α -ナフチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-アントラセニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジフェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン、8-フェニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-フェニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ベンジルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-トリルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(エチルフェニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8,9-ジフェニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ビフェニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(β -ナフチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(α -ナフチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-アントラセニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,12-ベンゾペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0²,7.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、11,12-ベンゾペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン、11-フェニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、14,15-ベンゾヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0³,8.0^{12,16}]-5-エイコセンなどが挙げられる。

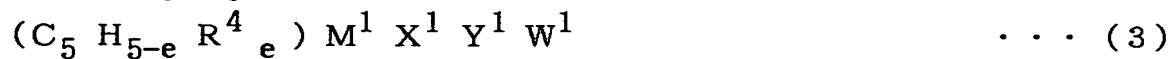
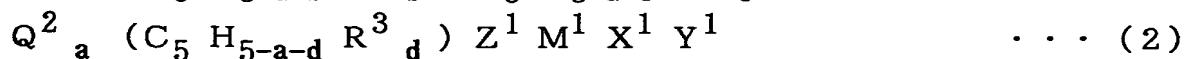
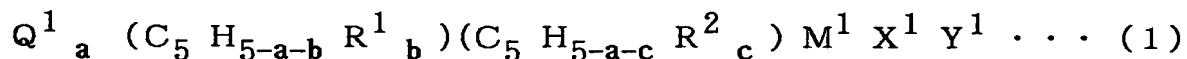
これら一般式(5)で表される環状オレフィンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明における [B] 芳香族ビニル化合物としてはスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-t_{er}t-ブチルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはp-フェニルスチレン、p-トリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。これら芳香族ビニル化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

本発明における [C] α-オレフィン類としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン等のα-オレフィン類、ヘキサフルオロプロパン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロパン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロパン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換α-オレフィン、ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類を挙げができる。これらα-オレフィンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

本発明のオレフィン共重合体としては、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常 $0.01 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが望ましい。

本発明の α -オレフィン共重合体としては、(D) 下記一般式(1)～(4)で表わされる周期律表4～6族の遷移金属化合物及び周期律表8～10族の遷移金属化合物から選ばれる少なくとも一種と、(E) 含酸素有機金属化合物(e-1)、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物(e-2)並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物(e-3)からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種とからなるオレフィン重合触媒の存在下、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンを重合することにより得られるものが好ましい。



[式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 $(C_5 H_{5-a-b} R^1_b)$ 及び $(C_5 H_{5-a-c} R^2_c)$ を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 $(C_5 H_{5-a-d} R^3_d)$ と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。aは0、1又は2である。b、c及びdは、a=0のときはそれぞれ0～5の整数、a=1のときはそれぞれ0～4の整数、a=2のときはそれぞれ0～3の整数を示す。eは0～5の整数を示す。 M^1 は周期律表4～6族および周期律表8～10族の遷移金属を、 M^2 は周期律表8～10族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。また、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、 X^1 、 Y^1 および W^1 は、それぞれ互いに結合してもよい。]

前記一般式(1)及び(2)式中の Q^1 及び Q^2 は結合性基を示すが、具体例としては、

(ア)

メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、

(イ)

シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、

(ウ)

ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)など〕、具体的には $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)_2P$ 基、 $(C_6H_5)_2P$ 基、 $(C_4H_9)_2N$ 基、 $(C_6H_5)_2N$ 基、 $(CH_3)_2B$ 基、 $(C_4H_9)_2B$ 基、 $(C_6H_5)_2Al$ 基、 $(CH_3)_2Al$ 基などが挙げられる。 Q^1 及び Q^2 としては、これらの中で、アルキレン基及びシリレン基が好ましい。

また、 $(C_5H_{5-a-b}R^1)_b$ 、 $(C_5H_{5-a-c}R^2)_c$ 及び $(C_5H_{5-a-d}R^3)_d$ は共役五員環配位子であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は0、1又は2である。 b 、 c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していくてもよく、またこれが複数個存在する場合には、その2個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していくよい。すなわち、該共役五員環配位子の代表例としては、置換又は非置換のシ

クロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。

珪素含有炭化水素基としては、例えば-Si(R²⁵)(R²⁶)(R²⁷) (R²⁵、R²⁶及びR²⁷は炭素数1～24の炭化水素基)などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ-P(R²⁸)(R²⁹)、-N(R²⁸)(R²⁹)及び-B(R²⁸)(R²⁹) (R²⁸及びR²⁹は炭素数1～18の炭化水素基)などが挙げられる。R¹、R²及びR³がそれぞれ複数ある場合には、複数のR¹、複数のR²及び複数のR³は、それぞれにおいて同一であっても異なっていてもよい。また、一般式(1)において、共役五員環配位子(C₅H_{5-a-b}R¹_b)及び(C₅H_{5-a-c}R²_c)は同一であっても異なっていてもよい。

一方、M¹は周期律表4～6族及び周期律表8～10族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タンクステン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などを挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、ニッケル及びパラジウムが好ましい。

Z¹は共有結合性の配位子であり、具体的には酸素(-O-)、硫黄(-S-)、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40、好ましくは1～18の窒素含有炭化水素基、炭素数1～40、好ましくは1～18のリン含有炭化水素基を示す。

X¹及びY¹は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有ホウ素化合物(例えばB(C₆H₅)₄、BF₃OEt₂)を示す。

₄) を示す。これらの中でハロゲン原子、炭化水素基及びアルコキシ基が好ましい。 X^1 及び Y^1 としてはたがいに同一であっても異なっていてもよい。

次に、上記一般式(3)において、 M^1 は上記と同様に周期律表4～6族及び周期律表8～10族の遷移金属であり、また、 W^1 は共有結合性又はイオン結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、アミノ基、アミジナート基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有ホウ素化合物(例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4)を示す。これらの中でハロゲン原子、炭化水素基及びアルコキシ基が好ましい。

次に、前記一般式(4)において、 L^1 、 L^2 はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。 L^1 、 L^2 の具体例としては、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、アミノ基、アミジナート基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)、トリフェニルホスフィン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン、1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン、1, 1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン、シクロオクタジエン、ピリジン、ビストリメチルシリルアミノビストリメチルシリルイミノホスホランなどを挙げることができる。

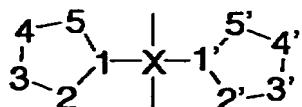
X^1 、 Y^1 はそれぞれ共有結合性、又はイオン結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。ここで X^1 、 Y^1 については、前述したように、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基

(例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数1~20、好ましくは1~12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物(例えばB(C₆H₅)₄、BF₄)を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。X¹及びY¹としてはたがいに同一であっても異なっていてもよい。

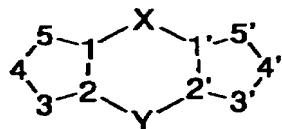
M²は、周期律表第8~10族の遷移金属を示し、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウムなどが挙げられ、鉄、ニッケル、パラジウムが好ましい。

前記一般式(1)及び(2)で表される遷移金属化合物の具体例としては、以下の①~⑦に示す化合物を挙げることができる。なお、各具体例の置換基の位置は下記に示すような順番に従い行った。

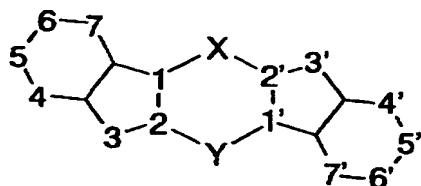
【化2】



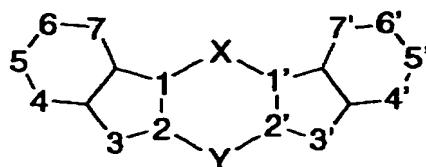
【化3】



【化4】



【化5】



1

ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(インデニル)チタニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロロヒドリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルチタニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルチタニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルチタニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジネオベンチルチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドロチタニウム、(シクロペンタジエニル)(インデニル)チタニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリドなどの架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

2

ル) チタニウムジクロリド、エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' -ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -tert-ブチル-5' -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' -トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス(インデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス(4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -tert-ブチル-5' -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド、メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム、メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム、メチレン(シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、イ

ソプロピリデン（2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、イソプロピリデン（2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、エチレン（シクロペンタジエニル）（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、エチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、エチレン（2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、エチレン（2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物。

③

r a c-ジメチルシリレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（2-メチルインデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（2, 7-ジメチル-4-フェニルインデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-ナフチルインデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（4, 5-ベンゾインデニル）チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、r a c-フェニルメチルシリレンビス（インデニル）チタニウムジ

クロリド、rac-フェニルメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、rac-テトラメチルジシリレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、テトラメチルジシリレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、テトラメチルジシリレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(インデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(ジエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 3, 5-トリエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(テトラエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリ

リレン（2-エチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジエチルシリレン（2-メチルシクロペンタジエニル）（2', 7' -ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル）（2', 7' -ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2-エチルシクロペンタジエニル）（2', 7' -ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（エチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

④

r a c-ジメチルゲルミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、r a c-メチルアルミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、r a c-フェニルアミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、r a c-エチルボレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、r a c-フェニルアミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、フェニルアミレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリドなどのゲルマニウム、アルミニウム、硼素、リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑤

（ペンタメチルシクロペンタジエニル） [ビス（フェニル）アミノ] チタニウ

ムジクロリド、(インデニル) [ビス(フェニル)アミノ]チタニウムジクロリド、(ペンタメチルシクロ pentajene) [ビス(トリメチルシリル)アミノ]チタニウムジクロリド、(ペンタメチルシクロ pentajene) フェノキシチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロ pentajene) (tert-ブチルアミノ)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロ pentajene) メチルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロ pentajene) (トリメチルシリルアミノ)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロ pentajene) (ベンジルアミノ)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロ pentajene) フェニルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル)デシルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル)(トリメチルシリルアミノ)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-インデニル)(tert-ブチルアミノ)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-インデニル)(イソプロピルアミノ)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-インデニル)(ベンジルアミノ)チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン(テトラメチルシクロ pentajene) フェニルアミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロ pentajene チタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロ pentajene チタニウムトリクロリドなどの共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、

⑥

(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) ビス(シクロ pentajene) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) ビス(シクロ pentajene) ジメチルチタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) ビス(シクロ pentajene) ジベンジルチタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) ビス(シクロ pentajene) ビス(トリメチルシリル)チタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) ビス(シクロ pentajene) ビス(トリメチルシリルメチル)チタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス

(シクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス (3, 5-ジメチルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス (3, 4, 5-トリメチルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) (シクロペニタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) (シクロペニタジエニル) (3, 4, 5-トリメチルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペニタジエニル) (3', 5' -ジメチルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (インデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) ビス (インデニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) ビス (インデニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス (インデニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) ビス (インデニル) チタニウムジクロリド (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (インデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (4, 7-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン)

ン) (2, 1' -エチレン) ビス (4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑦

さらには、上記①～⑥に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、また、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン又はタンクスステンなどに置き換えたものを挙げることができる。

前記一般式(3)で表される遷移金属化合物の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムトリクロリド、(1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムトリクロリド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、n-ブチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、インデニルチタニウムトリクロリド、フルオレニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムジクロロヒドリド、シクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロリド、シクロペンタジエニルエチルチタニウムジクロリド、テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、2-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、オクタヒドロフルオニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニル [ビス (トリメチルシリル) ベンズアミジナート] チタニウムジクロリド、シクロペンタジエニル (ジメチルベンズアミジナート) チタニウムジクロリド、

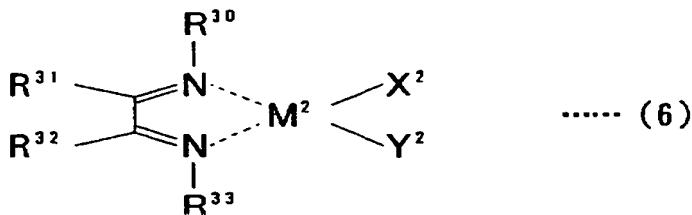
ムジクロリド、シクロペンタジエニル（ジシクロヘキシルアセトアミジナート）チタニウムジクロリド、さらには、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、また、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン又はタンゲステンなどに置き換えたものを挙げることができる。

前記一般式（4）で表される遷移金属化合物の具体例としては、

2, 2' -チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニルアミネート)プロパン]チタニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)ベンズアミジナート]ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルベンズアミジナート)ジルコニウムジクロリド、ジブロモビストリフェニルホスфинニッケル、ジクロロビストリフェニルホスфинニッケル、ジブロモジアセトニトリルニッケル、ジブロモジベンゾニトリルニッケル、ジブロモ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、ジブロモ(1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン)ニッケル、ジブロモ(1, 1'-ジフェニルビスホスフィノフェロセン)ニッケル、ジメチルビスジフェニルホスфинニッケル、ジメチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、メチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロボレート、(2-ジフェニルホスフィノ-1-フェニルエチレンオキシ)フェニルピリジンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスфинパラジウム、ジクロロジベンゾニトリルパラジウム、ジクロロジアセトニトリルパラジウム、ジクロロ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)バラジウム、ビストリフェニルホスфинパラジウムビステトラフルオロボレート、ビス(2, 2'-ビピリジン)メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラート1, 4, 7-トリアザシクロノナン-1, 4, 7-トリイルチタニウムクロリド、7-メチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン-1, 4-ジイルチタニウムジクロリド、4, 7-ジメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン-1-イルチタニウムトリクロリドなどを挙げができる。さらに、ジイミン化合物を

配位子とするものが好ましく、このようなものとしては、例えば下記一般式(6)

【化6】



(式中、R³⁰およびR³³はそれぞれ独立に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基、R³¹およびR³²はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示し、R³¹とR³²はたがいに結合して環を形成してもよく、X²およびY²はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の炭化水素基、M²は周期律表第8ないし10族の遷移金属を示す。)で表される錯体化合物を挙げることができる。

上記一般式(6)において、R³⁰およびR³³のうち、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基など、具体的にはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換基が導入されていてもよい。

また、全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が1個以上導入された基などが挙げられる。このR³⁰およびR³³としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に2, 6-ジイソブロピルフェニル基が好適である。R³⁰およびR³³は、たがいに同一であってもよく、異なっていてもよい。

また、R³¹およびR³²のうち、炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば

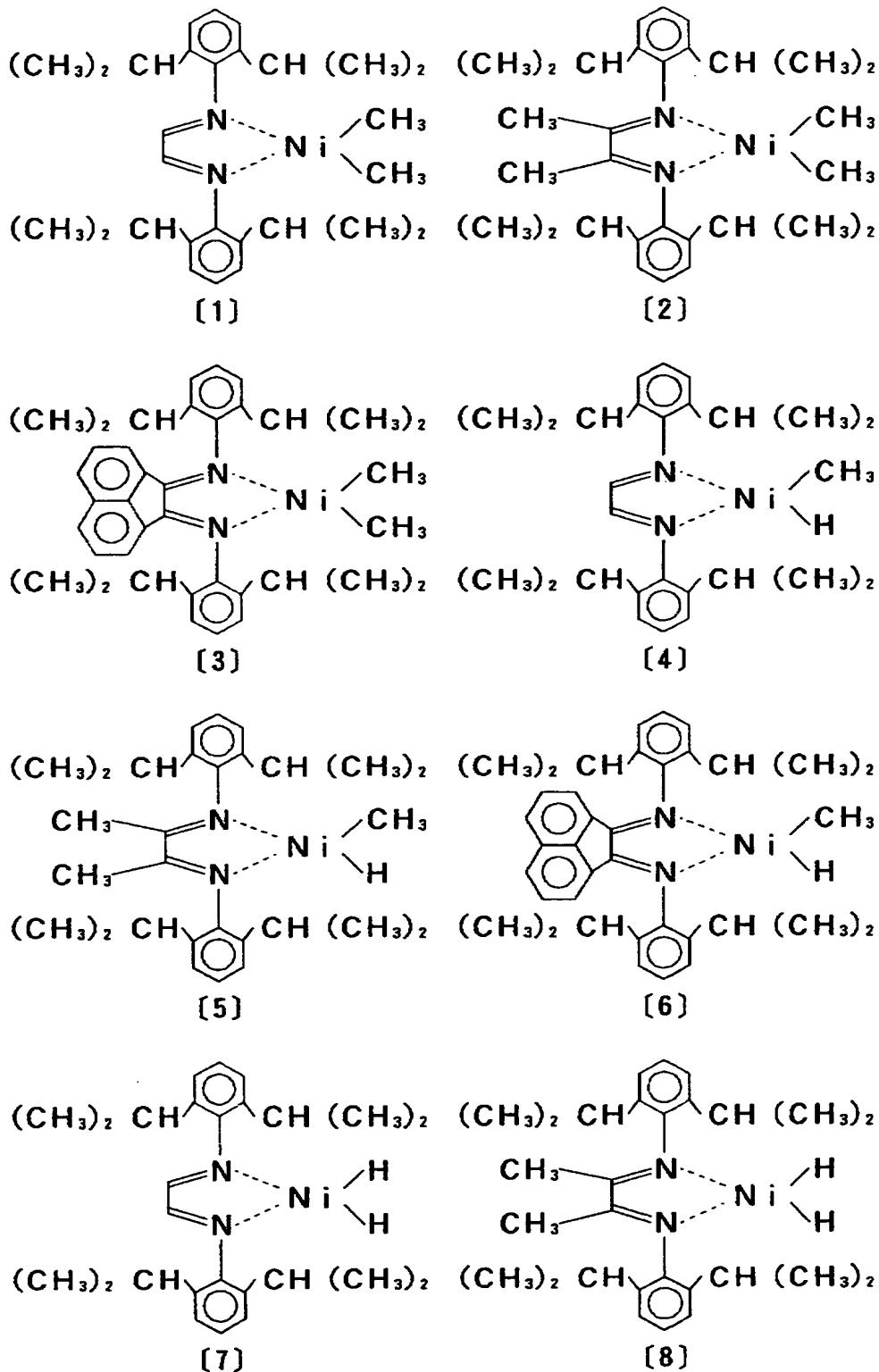
炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。ここで、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基としては、前記R³⁰およびR³³のうち、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基の説明において例示したものと同じものを挙げることができる。また炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数7～20のアラルキル基としては、例えばベンジル基やフェネチル基などが挙げられる。このR³⁰およびR³¹は、たがいに同一であってもよく、異なっていてもよい。また、たがいに結合して環を形成してもよい。

一方、X²およびY²のうち、炭素数1～20の炭化水素基としては、上記R³¹およびR³²における炭素数1～20の炭化水素基について、説明したとおりである。このX²およびY²としては、特にメチル基が好ましい。また、X²とY²は、たがいに同一であってもよく異なっていてもよい。

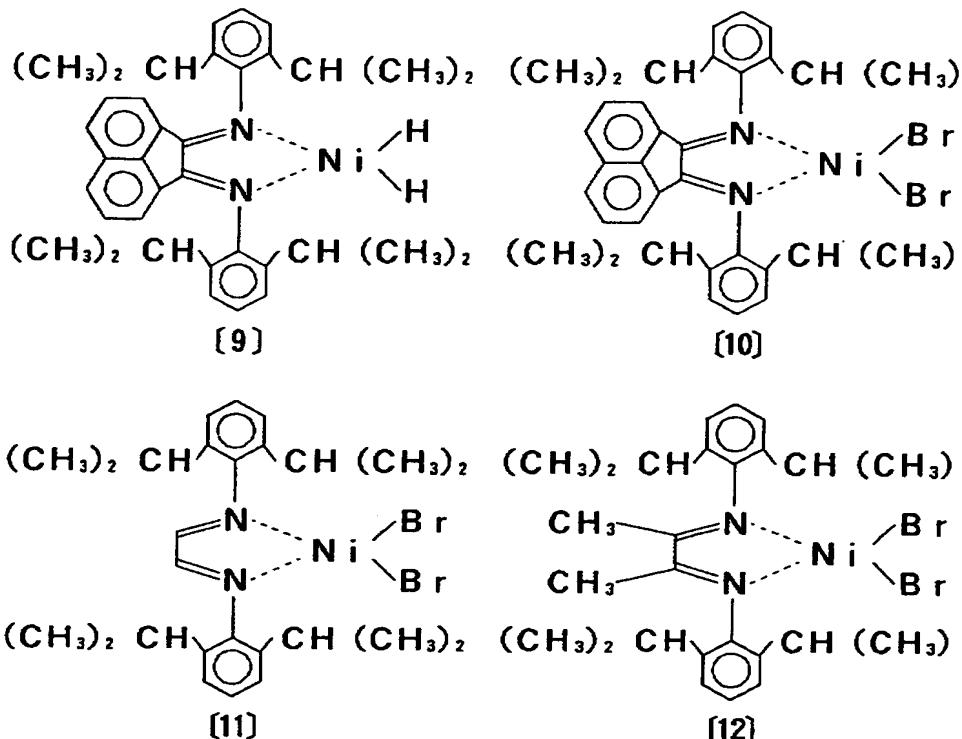
M²の周期律表第8～10族の遷移金属としては、前記で述べた通りである。

前記一般式(6)で表される錯体化合物の例としては、下記の式[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]、[11]および[12]で表される化合物などを挙げることができる。

【化7】



【化8】

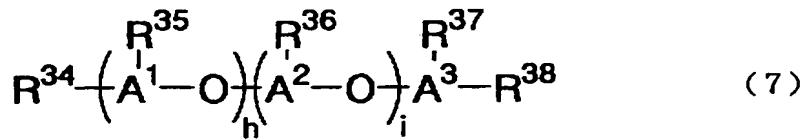


本発明においては、前記錯体化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いててもよい。

(E) 成分は、含酸素有機金属化合物(e-1)、前記遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物(e-2)並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物(e-3)からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種である。

(e-1) 含酸素有機金属化合物としては、下記一般式(7)または一般式(8)

【化9】



【化10】



[上式中、 $R^{34} \sim R^{40}$ は、各々独立に炭素数1～8のアルキル基を示し、 $A^1 \sim A^5$ は、各々独立に周期律表13族金属元素を示す。また $h \sim k$ は、それぞれ0～50の数であり、かつ $(h+i)$ と $(j+k)$ は共に1以上である。]で表される化合物が挙げられる。

これら一般式(7)、(8)において、 $R^{34} \sim R^{40}$ が表す炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基が挙げられ、 $A^1 \sim A^5$ が表す周期律表13族金属元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられる。これら金属元素の中では、ホウ素とアルミニウムが特に好適に用いられる。また $h \sim k$ の値としては、1～20、特に1～5の範囲であるものが好ましい。

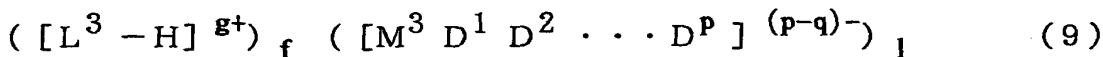
これら一般式(7)、(8)で表される酸素含有化合物としては、テトラメチルジアルモキサン、テトライソブチルジアルモキサン、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン等のアルモキサン類、トリメチルボロキシン、メチルボロキサン等のボロキサン類が挙げられる。これらの内好ましくはアルモキサン類であり、特にメチルアルモキサンやイソブチルアルモキサンが挙げられる。

また、これらアルモキサン類は、アルコール類で変成しても良い。変成に用いられるアルコール類としては、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トリフェニルメタノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 6-ジイソブチルフェノール、2, 6-ジイソブチル-4-メチルフェノール、ペンタフルオロフェノール、4-トリフルオロメチルフェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、1, 4-ブタンジオール、カテコール、トリメチルシラノール、トリフェニルシ

ラノール等が挙げられる。

次に、上記(e-2)遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物としては、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物、またはルイス酸が挙げられる。

この複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては、下記一般式(9)または(10)、



[上式中、 L^3 はルイス塩基、 L^4 は、後述の M^5 、 $R^{41}R^{42}M^6$ または R^{43}_3 C であり、 M^3 および M^4 は、それぞれ周期律表の第5～15族から選ばれる金属、 M^5 は周期律表の第1族および第8～12族から選ばれる金属、 M^6 は、周期律表の第8～10族から選ばれる金属、 $D^1 \sim D^p$ は、それぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示す。 R^{41} および R^{42} は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基を示し、 R^{43} はアルキル基を示す。q は M^3 、 M^4 の原子価で1～7の整数、p は2～8の整数、g は $[L^3 - H]$ 、 $[L^4]$ のイオン価数で1～7の整数、f は1以上の整数であり、1 は式 $[f \times g / (p - q)]$ により算出される値である。] で表される化合物が好適に用いられる。

上記一般式(9)、(10)における M^3 および M^4 が表す金属としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、りん、ヒ素、アンチモンが好ましく、 M^5 が表す金属としては、銀、銅、ナトリウム、リチウムが好ましく、 M^6 が表す金属としては、鉄、コバルト、ニッケルなどが好適である。

また、一般式(9)、(10)における $D^1 \sim D^p$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基などが、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基などが好ましい。

また、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが好ましく、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基としては、フェニル基、p-トトリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基などが好ましい。

さらにハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、沃素が好ましく、有機メタロイド基としては、ペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニルホウ素基などが好ましい。

また、R⁴¹およびR⁴²が表す置換シクロペンタジエニル基としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが好適なものとして挙げられる。

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には
 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $B(C_6HF_4)_4^-$ 、 $B(C_6H_2F_3)_4^-$ 、 $B(C_6H_3F_2)_4^-$ 、 $B(C_6H_4F)_4^-$ 、 $B[C_6(CF_3)F_4]_4^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $FB(C_6F_5)_3^-$ 、 $FB(C_{10}F_7)_3^-$ 、 PF_6^- 、 $P(C_6F_5)_6^-$ 、 $Al(C_6F_5)_4^-$ 、 $Al(C_6HF_4)_4^-$ 、 $FAl(C_6F_5)_3^-$ 、 $FAl(C_{10}F_7)_3^-$ などが好適なものとして挙げられる。

また、金属カチオンとしては、 Cp_2Fe^+ 、 $(MeCp)_2Fe^+$ 、 $(tBuCp)_2Fe^+$ 、 $(Me_2Cp)_2Fe^+$ 、 $(Me_3Cp)_2Fe^+$ 、 $(Me_4Cp)_2Fe^+$ 、 $(Me_5Cp)_2Fe^+$ 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 Li^+ などが好適なものとして挙げられる。

この他のカチオンとしては、ピリジニウム、2, 4-ジニトロ-N, N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、p-ニトロアニリニウム、2, 5-ジクロロアニリニウム、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウム、キノリ

ニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、N, N-ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、 CH_3PH_3^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_3^+$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{PH}^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}_2^+$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PH}^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{PH}^+$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PH}^+$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$ 等のアルキルホスホニウムイオン、および $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_3^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$ などのアリールホスホニウムイオンなどが挙げられる。

つぎに、前記一般式(9)で表される化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピロリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸N、N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルジフェニルアンモニウムなどが好適に用いられる。

また、一般式(10)で表される化合物としては、例えばテトラフェニルホウ酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アセチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸シアノフェロセニウム、テトラフェニルホウ酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸銀、テトラフェニルホウ酸トリチル

、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリチル、ヘキサフルオロヒ素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、テトラフルオロホウ酸銀などが好適に用いられる。

さらに、ルイス酸として、例えば、B(C₆F₅)₃、B(C₆HF₄)₃、B(C₆H₂F₃)₃、B(C₆H₃F₂)₃、B(C₆H₄F)₃、B(C₆H₅)₃、BF₃、B[CF₃]F₄]₃、B(C₁₀F₇)₃、FB(C₆F₅)₂、PF₅、P(C₆F₅)₅、Al(C₆F₅)₃、Al(C₆HF₄)₃、Al(C₁₀F₇)₃なども用いることができる。

(e-3) 粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物としては下記のものが挙げられる。

①粘土又は粘土鉱物

(e-3) 成分として、粘土又は粘土鉱物が用いられる。粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾けば剛性を示し、高温度で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。

これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。

②イオン交換性層状化合物

(e-3) 成分として、さらに、イオン交換性層状化合物が用いられる。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものがある。

例えば、粘土鉱物としてフィロケイ酸類が挙げられる。フィロケイ酸類としては、フィロケイ酸やフィロケイ酸塩が挙げられる。フィロケイ酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトサイト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族または雲母族とバーミクキュライト族との混合層鉱物等が挙げられる。

また、合成品として、フッ素四珪素雲母、ラポナイト、スメクトン等が挙げられる。

その他、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 及び $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物を挙げることができる。

イオン交換性層状化合物には属さない粘土および粘土鉱物で、(e-3)成分の具体例を挙げれば、モンモリロナイト含量が低いためベントナイトと呼ばれる粘土、モンモリロナイトに他の成分が多く含まれる木節粘土、ガイロメ粘土、纖維状の形態を示すセピオライト、パリゴルスカイト、また、非結晶質あるいは低結晶質のアロフェン、イモゴライト等がある。

③また、本発明においては、前記(e-3)成分は、(D)成分、他の(e-1)成分や(e-2)成分、(F)成分との接触にあたり、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物中の不純物除去又は構造及び機能の変化という点から、化学処理を施すことも好ましい。

ここで、化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理の何れをもさす。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。

酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離等を変化させることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。

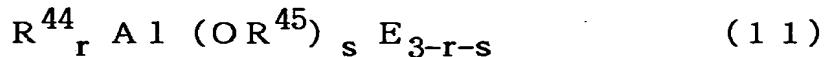
④上記(e-3)成分はそのまま用いても良いし、新たに水を添加吸着させたものを用いてもよく、あるいは加熱脱水処理したものを用いても良い。

⑤上記(e-3)成分はさらに有機アルミニウム化合物および/または有機シリコン化合物で処理したものを用いてもよい。

⑥(e-3)成分として、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましいものはフィロケイ酸類であり、中でもスマクタイトが良く、モンモリロナイトがさらに好ましい。

これら含酸素有機金属化合物（e-1）、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物（e-2）、粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物（e-3）を使用する際には、（e-1）のみを一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、（e-2）についても、これを一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、（e-3）についても、これを一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。さらには、（e-1）成分と（e-2）成分および（e-3）成分を適宜組み合わせて用いてもよい。

必要に応じて用いられる（F）アルキル化剤としては、下記一般式（11）、（12）、（13）



[上記式中 R^{44} および R^{45} は、各々独立に炭素数1～8のアルキル基を示し、Eは水素原子またはハロゲン原子を示す。rは、 $0 < r \leq 3$ であり、sは、 $0 \leq s < 3$ である。] で表される有機金属化合物が好適に用いられる。

これら一般式（11）～（13）における R^{44} または R^{45} が表すアルキル基としては、炭素数が1～8であるもの、好ましくは炭素数が1～4であるもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基等であるものが好ましい。また、同式中のrは、2または3であるものが好ましく、3であるものがもっとも好ましい。さらにsは、0または1であるものが好ましい。

そして、これら一般式（11）～（13）で表される有機金属化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジn-プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジn-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ-tert-ブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハ

ライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムトリフェニルメトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド等の有機アルミニウム化合物や、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ-n-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、エチル-n-ブロピル亜鉛、ジイソブロピル亜鉛等のジアルキル亜鉛が挙げられる。これら有機金属化合物の中でも、有機アルミニウム化合物、特に、トリアルキルアルミニウムが好ましい。本発明においては、(F)成分として、前記アルキル化剤を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

上記の各触媒成分を用いてオレフィン重合触媒を調製する場合には、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下にて行うことが望ましい。触媒としては、触媒調製槽において調製したものであってもよいし、重合反応器内において調製したものであってもよい。重合反応器内にて触媒の調製を行う場合には、芳香族ビニル化合物などの重合温度以下で行うことが望ましく、例えば-30~200°C、好ましくは0~80°Cの範囲で行うのがよい。

これら各成分の配合割合は、(D)成分の遷移金属化合物に対して、(e-1)イオン化剤をモル比において1:0.1~1:100000、好ましくは、1:0.5~1:10000とするのがよい。また(e-2)有機金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物をモル比において1:0.1~1:1000、好ましくは、1:1~1:100とするのがよい。また、(e-3)粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物の配合割合は、(e-3)成分の単位重量(g)に対する(D)成分の添加量として、0.1~1000マイクロモル、好ましくは1~200マイクロモルである。さらに、必要に応じて用いる(F)成分のアルキル化剤の配合割合は、(D)成分の遷移金属化合物に対して、モル比において1:1~1:100000、好ましくは1:10~1:10000である。

さらに、(G)連鎖移動剤として、シラン、フェニルシラン、メチルシラン、

エチルシラン、ブチルシラン、オクチルシラン、ジフェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジブチルシラン、ジオクチルシラン等のシラン類、水素などを用いても良い。またこれら連鎖移動剤は一種用いても良く、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、これらの連鎖移動剤は使用量を調整することにより活性向上効果がある。

本発明で使用する重合触媒は、上述した成分(D)、成分(e-1)、成分(e-2)および成分(F)のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒であってもよい。

また重合触媒としては、微粒子状担体、成分(D)、成分(e-1)（または成分(e-2)）および予備重合により生成する重合体または共重合体と、必要に応じて成分(F)とからなる予備重合触媒であってもよい。

前記固体状触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、例えば SiO_2-MgO 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような微粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が $50\sim1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3\sim2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。微粒子状担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ の温度で焼成して用いられる。

さらに微粒子状担体としては、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体をあげることができる。このような有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

この用にして調製して得たオレフィン重合触媒を用い、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数2~20の脂肪族 α -オレフィンを重合するには、ブタン、ペンタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素や、液化 α -オレフィン等の溶媒存在下、あるいは無溶媒の条件下に行われる。重合温度は特に制限されないが、好ましくは $-50^\circ\text{C}\sim250^\circ\text{C}$ の範囲であり、特に好ましくは $0^\circ\text{C}\sim200^\circ\text{C}$ の範囲である。圧力は特に制限されないが、好ましくは、常圧~ 200kgf/cm^2 、特に好ましくは常圧~ 100kgf/cm^2 の範囲である。

本発明のオレフィン共重合体には、本発明の効果を妨げない範囲でポリマーに通常用いられる添加剤、助剤等を添加することが出来る。好適な添加剤、助剤としては防曇剤、核剤、粘着性付与剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、電気的性質改良剤、老化防止剤、酸化防止剤、難燃剤、塩酸吸収剤、中和剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、滑材、分散剤、可塑剤、流れ性改良剤、軟化剤、液状軟化剤、加硫促進剤、加硫助剤、架橋剤、安定剤、顔料、染料、着色剤、充填剤、補強剤、発泡剤、発泡助剤、気泡防止剤、加工助剤、ゴム配合剤、銅害防止剤、密着性改良剤ウェルド強度改良剤、熱可塑性樹脂等が挙げられる。

また、本発明のオレフィン共重合体は樹脂改質剤等として使用可能であり、各種組成物としても使用できる。用いることのできる好適な素材としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-オレフィンゴム、 α -オレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体、環状オレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体、

ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、パラフェニレンエーテル、ポリエステル等が挙げられる。また共重合組成の異なる本発明の共重合体同士を組成物として使用することもできる。この組成物にさらに上記添加剤、助剤を添加しても良い。

2. フィルム、シート

本発明のフィルム、シートは、前記の共重合体、それ単独で、あるいは上記添加剤、助剤等を添加した状態で、あるいは上記組成物を成形してなるフィルム、シートである。成形方法としては、特に制限はなく、例えば、インフレーション成形、圧縮成形、ブロー、キャスト、Tダイ、カレンダーなどの成形法により成形することができる。このようなフィルム・シートは单層のフィルム・シートとして利用できるし、また他のフィルムや基材に積層して積層体としても利用できる。また、フィルムは延伸してもしなくてもよい。

【実施例】

次に実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。

最初に、共重合体の分析・評価方法について述べる。

(1) 共重合体の組成分析

^{13}C -NMRは、日本電子製GSX-400を使用し、トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼン(3/1)混合溶媒を用い、130°Cで測定した。エチレン-スチレン-ノルボルネン共重合体中のスチレンおよびノルボルネン含有率は、文献(J. Poly. Sci. : Part A, 1998, 36, 1633 および Macromolecules 1996, 29, 1158)の帰属に従い ^{13}C -NMRスペクトルから各ピークの積分値を用いて下式により求めた。

$$\text{スチレン含有率 (mol\%)} = w / (t - u \times 4 + v + w / 2 + x + y) \times 100$$

$$\text{ノルボルネン含有率 (mol\%)} = u \times 2 / (t - u \times 4 + v + w / 2 + x + y) \times 100$$

ここでt、u、v、w、x、yはそれぞれ24.5~30.5 ppm、32.0~33.5 ppm、33.5~35.0 ppm、36.0~38.0 ppm、

40. 5~42. 5 ppm、45. 0~48. 5 ppmの積分値であり、tはエチレンのメチレン水素およびノルボルネンの長辺部分のメチレン炭素、uはノルボルネンの短辺部分のメチレン水素、vはスチレン-エチレン-スチレン連鎖におけるスチレンの異種結合に基づくエチレンのメチレン炭素、wはスチレンのメチレン水素、xはノルボルネンの側鎖部分のメチン炭素、yはスチレンのメチン炭素およびノルボルネンの主鎖部分のメチン炭素に帰属される。

(2) 引張弾性率

引張弾性率は、重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に準拠した引張試験により測定した。

(3) 内部ヘイズ

内部ヘイズは、重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7105に準拠した試験により測定した。

(4) 弹性回復率

弹性回復率は、特開平5-132590に記載の方法と同様に行なった。すなわち、重合体をプレス成形し、試験片としてJIS-2号ダンベルを作成した。ダンベルの定幅部に25mm間隔の印をつけ、これを L_0 とした。この試験片を引張試験機にてチャック間距離80mmから160mmまで引き速度50mm/minにて延伸した後、-50mm/minにてチャック間を初期の距離まで戻し、1分後にダンベルにつけた印の間隔を測定し、これを L_1 とした。以下の式にて弹性回復率を算出した。この値が0以下の場合は、「回復なし」とした。

- ・ $\left[\left(2L_0 - L_1 \right) / L_0 \right] \times 100$
- ・ L_0 : ダンベルにつけた印の初期の長さ
- ・ L_1 : ダンベルにつけた印の延伸後の長さ

(5) ガラス転移点

ガラス転移点は、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料約10mgを窒素雰囲気下190°Cで3分間溶融した後、10°C/minで-45°Cまで降温後、さらに、-45°Cで3分間保持した後、10°C/minで昇温させることにより測定した。得られる融解曲線から中間点温度をガラス転移点とした。

(6) 極限粘度は135℃、デカリン溶媒を用い、下記関係式から求めた。

$$\eta_{SP}/C = [\eta] + K' [\eta]^2 C$$

[製造例]

実施例1～3にて用いた遷移金属化合物（tert-ブチルアミド）（2-インデニル）ジメチルシランチタニウムジクロリドは下記の方法により合成した。

1) 2-ブロモインデンの合成

インデンブロモヒドリン（100g、0.47mol）を1リットルのトルエンに溶解した。これに、3.5ミリリットルの濃硫酸を加え1時間還流した。室温まで放冷した後、水を加えて水洗した。有機層を分離した後、減圧下で溶媒を溜去した。残滓を減圧蒸留することにより、収量8.46g、収率9.42%で黄色オイルとして目的物を得た。（¹H-NMR (CDCl₃) : 3.52 (s, 2H)、6.88 (s, H)、6.97～7.70 (m, 4H)）

2) 2-(ジメチルクロロシリル)インデンの合成

窒素気流下で、テトラヒドロフラン（50ml）にマグネシウム（2g）を加えた。これに、1,2-ジブロモエタン（0.1ml）を加え、ドライヤーで加熱してマグネシウムを活性化させた。減圧下で溶媒を溜去し、新たにテトラヒドロフラン（50ml）を加えた。これに、2-ブロモインデン（5.90g、25.63mmol）のテトラヒドロフラン溶液（300ml）を2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌した。反応混合物を-78℃に冷却し、これにジクロロジメチルシラン（5.0ml、41mmol）のテトラヒドロフラン溶液（200ml）を1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温まで昇温し、そのまま室温で12時間攪拌した後、減圧下で溶媒を溜去した。残滓をヘキサンで抽出後、減圧下で溶媒を溜去し、目的物を収量5.00g、収率93.2%で橙色オイルとして得た。（¹H-NMR (CDCl₃) : 0.62 (s, 6H)、3.56 (2H)、6.9～7.65 (5H)）

3) (2-インデニル)-tert-ブチルアミノジメチルシランの合成

2-(ジメチルクロロシリル)インデン（3.00g、14.37mmol）をヘキサン100mlに溶解し、氷冷した。これに、tert-ブチルアミン（7.55ml、71.9mmol）を10分で滴下した。滴下後、室温に昇温し

、12時間攪拌した。上澄みを濾別し、減圧下で溶媒を溜去して目的物を収量3.08g、収率87.3%で得た。¹H-NMR(CDC₁₃) : 0.29(s, 6H)、1.12(s, 9H)、3.48(2H)、7.0~7.6(m, 5H))

4) (tert-ブチルアミド)(2-インデニル)ジメチルシランチタニウムジクロリドの合成

(2-インデニル)-tert-ブチルアミノジメチルシラン(3.05g, 12.4mmol)をエーテル100mlに溶解し、氷冷した。これにn-ブチルリチウム(17.6ml, 1.64M, 28.8mmol)を加え、室温まで昇温し12時間攪拌した。生じたリチウム塩の沈殿を濾別し、ヘキサン50mlで三回洗浄した後、減圧下で乾燥した。生じたリチウム塩は1.65gであった。これをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、-78℃に冷却した。これにTiCl₃(THF)3(2.08g, 5.61mmol)のテトラヒドロフラン溶液(50ml)を加えた。室温まで昇温し、そのまま12時間攪拌した。その後、反応混合物にAgCl(2.5g, 17.4mmol)を加え、そのまま24時間攪拌した。上澄みを濾別し、減圧下で溶媒を溜去した。トルエン/ヘキサンから結晶化し、さらにヘキサンで洗浄し目的物を収量0.3gで得た。¹H-NMR(CDC₁₃) : 0.78(s, 6H)、1.41(s, 9H)、6.78(s, 2H)、7.2~7.5(m, 2H)、7.6~7.8(m, H))

[実施例1]

内容積1.6リットルの触媒投入管付きのオートクレーブに、トルエン340ミリリットル、スチレン5.0ミリリットル、ノルボルネン15ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0モル濃度のトルエン溶液0.50ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。ついで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力が0.3MPa(Gauge)となるように導入した。そして、触媒投入管より、10.0マイクロモルの(tert-ブチルアミド)(2-インデニル)ジメチルシランチタニウムジクロリド、5.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン40ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、ス

チレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンの圧力が0.3 MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、1時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に60℃で4時間乾燥した。この結果、エチレン・スチレン・ノルボルネン共重合体28gを得た。ガラス点移転は-7℃、極限粘度は0.81 (d1/g)、¹³C-NMRにより測定したスチレン含量は3mol%、ノルボルネン含量は9mol%であった。成形品の内部ヘイズは4.2%、引張弾性率は24MPa、弹性回復性は81%であった。

[実施例2]

内容積1.6リットルの触媒投入管付きのオートクレーブに、トルエン295ミリリットル、スチレン50ミリリットル、ノルボルネン15ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0モル濃度のトルエン溶液0.50ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。ついで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力が0.3 MPa (Gauge) となるように導入した。そして、触媒投入管より、10.0マイクロモルの(tert-ブチルアミド)(2-インデニル)ジメチルシランチタニウムジクロリド、5.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン40ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、スチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンの圧力が0.3 MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、1時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に60℃で4時間乾燥した。この結果、エチレン・スチレン・ノルボルネン共重合体36gを得た。ガラス点移転は12℃、極限粘度は0.57 (d1/g)、¹³C-NMRにより測定したスチレン含量は26mol%、ノルボルネン含量は10mol%であった。シートに成形した成形品の内部ヘイズは9.9%、引張弾性率は8MPa、弹性回復性は93%であった。

[実施例3]

内容積1.6リットルの触媒投入管付きのオートクレーブに、トルエン255

ミリリットル、スチレン100ミリリットル、ノルボルネン5.0ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0モル濃度のトルエン溶液0.50ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。ついで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力が0.3MPa (Gauge) となるように導入した。そして、触媒投入管より、5.0マイクロモルの(tert-ブチルアミド)(2-インデニル)ジメチルシランチタニウムジクロリド、5.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン40ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、スチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンの圧力が0.3MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、1時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に60℃で4時間乾燥した。この結果、エチレン・スチレン・ノルボルネン共重合体34gを得た。ガラス点移転は17℃、極限粘度は0.55(d1/g)、¹³C-NMRにより測定したスチレン含量は43mol%、ノルボルネン含量は4mol%であった。成形品の内部ヘイズは9.5%、引張弾性率は17MPa、弾性回復性は94%であった。

〔製造例2〕

rac-イソプロピリデンビス(4、5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリドの合成

公知の文献情報 J. Chem. Soc., 1952, 3605-3607, Organometallics, 1994, 13, 964-970, Bull. Soc. Chim., 1967, 987-992, Aust. J. Chem., 1992, 45, 1315及びEP0872492A2号公報に基づいて合成した。

〔実施例4〕

内容積1.6リットルの触媒投入管付きのオートクレーブに、トルエン295ミリリットル、スチレン50ミリリットル、ノルボルネン15ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0モル濃度のトルエン溶液0.50ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。ついで、このオートクレーブに、エチレン

をその圧力が0.3 MPa (Gauge) となるように導入した。そして触媒投入管より、前記で合成した10.0マイクロモルのrac-イソプロピリデンビス(4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、5.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン40ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、スチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンの圧力が0.3 MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、1時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に60℃で4時間乾燥した。この結果、エチレン・スチレン・ノルボルネン共重合体7.3gを得た。ガラス点移転は9℃、極限粘度は0.76 (d1/g)、¹³C-NMRにより測定したスチレン含量は20mol%、ノルボルネン含量は10mol%であった。シートに成形した成形品の内部ヘイズは9.2%、引張弾性率は9 MPa、弾性回復性は93%であった。

【発明の効果】

本発明のオレフィン共重合体は、適度な弾性率を有すると共に、弾性回復性、透明性にも優れ、包装分野、医療分野、農業分野等におけるフィルム、シートなどの成形材料などに好適である。また、本発明によれば、軟質のポリ塩化ビニルを代替するに十分な性能を持った新規なオレフィン系樹脂を得る事が出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軟質ポリ塩化ビニルを代替可能な適度な弾性率を有し、弹性回復性及び透明性にも優れる新規な軟質樹脂に好適に用いられるオレフィン共重合体を提供する。

【解決手段】 [A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び[C] 炭素数2~20の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であって、(1) [A]成分が0.1~30mol%、[B]成分が0.1~49.9mol%、かつ[A]成分と[B]成分の和が0.2~50mol%であり、(2) ガラス転移温度Tgが60°C未満のオレフィン共重合体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社
2. 変更年月日 2000年 6月 30日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社